

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-040835

(43)Date of publication of application : 17.04.1981

(51)Int.Cl.

G03G 5/04

G03G 5/07

H01L 31/08

(21)Application number : 54-117147

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 12.09.1979

(72)Inventor : TAKEDA TAKASHI

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PLATE AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrophotographic plate which has spectral sensitivity up to infrared region, causes less electric fatigue and has less residual potential by forming a polyacrylonitrile (PAN) layer on a conductive substrate through thermal decomposition, and laminating a charge carrier transport layer thereon.

CONSTITUTION: A PAN solution is coated on a conductive substrate (Al plate or the like) which does neither deform nor decompose even when heated up to  $\geq 400^{\circ}\text{C}$ , after which it is dried, then the substrate is heated for 5minW3hr at 230W  $400^{\circ}\text{C}$  in an atmosphere containing  $\text{O}_2$ , whereby a charge carrier generating layer (CGL) is formed to about  $0.3\text{W}10\mu$  thickness through thermal decomposition of PAN. Next, the solution of compounds such as triaryl methanes and pyrazolines as charge carrier transport material and a polymer of electrical insulation characteristic such as polycarbonate is coated on the CGL layer and is then dried, whereby the charge carrier transport layer of about  $1\text{W}100\mu$  thickness is formed. Since the thermally decomposed PAN has sensitivity in  $400\text{W}700\text{nm}$  wavelength regions, the photosensitive plate which enables superior images to be obtained without the need of using any inorganic materials such as Se and any costly dyes, etc. is obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—40835

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

G 03 G 5/04

5/07

H 01 L 31/08

識別記号

1 1 2

1 0 5

庁内整理番号

7265—2H

7265—2H

6824—5F

⑭ 公開 昭和56年(1981)4月17日

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮ 電子写真感光板及びその製造方法

朝霞市大字溝沼105番地富士写真フィルム株式会社内

⑯ 特 願 昭54—117147

⑰ 出 願 昭54(1979)9月12日

⑱ 発 明 者 竹田敬司

⑲ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社

南足柄市中沼210番地

⑳ 代 理 人 弁理士 深沢敏男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 電子写真感光板及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 少くとも表面が導電性を有する支持体上に、熱分解されたポリアクリロニトリルの層から成る電荷担体発生層及び電荷担体輸送層がこの順序で積層されていることを特徴とする電子写真感光板。

(2) 少くとも表面が導電性で、かつ400℃までの温度に加熱しても実質的に変形および/または分解の起らない支持体上に、ポリアクリロニトリル層を設け、ついで該層を酸素を含む雰囲気中で230℃から400℃の範囲の温度に3分から3時間の範囲の時間加熱して該ポリアクリロニトリルを熱分解することによつて電荷担体発生層を形成し、次にその上に電荷担体輸送層を積層することを特徴とする電子写真感光板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な有機電子写真感光板、特に電荷

担体発生層として熱分解ポリアクリロニトリルを用いる重層電子写真感光板及びその製造方法に関する。

電子写真法は、周知のように、光導電性でかつ暗所においては絶縁性の物質の層の表面に、暗所において静電荷を均一に帯電させ、これに画像状の露光を与えて、露光部分の表面電荷を光導電層を通して放電させ、次に未露光部分にのこる表面電荷の画像(静電潜像)を、その反対の極性の電荷を有する潜色粒子(トナー)を光導電層表面の電荷の存在する部分に付着させることにより現像して可視画像を形成する方法である。

従来電子写真感光板の光導電性物質としては、無定形セレン及びその合金の蒸着層、無機化合物半導体粉末のバインダー分散層及び有機光導電体を用いられて来た。有機光導電体としては、ポリビニルカルバゾール及びそれとトリニトロフルオレノン等との電荷移動錯体、色素や顔料を絶縁性ポリマーに分散した層等が知られている。

これらの有機光導電体は、一般にはセレンや

部の無機化合物半導体のような毒性がなく、また  
 陰布により製造出来る、等の長所がある半面、感  
 光波長域が比較的狭く、可視光域全体に感度をも  
 つものが得られにくいという欠点を有している。  
 また半導体レーザーを用いて露光を行う場合、赤  
 外域の波長に感光性を有する光導電体が要求され  
 るが、有機光導電体で、赤外感度（例えば波長  
 800～900nm）をもつものはみられない。

ポリアクリロニトリル（以下「PAN」と略す）  
 を空気中で加熱すると反応式〔1〕に従い共役二  
 重結合が主鎖にそつてのびた褐色ポリマー（以下  
 「熱分解PAN」と呼ぶ）が主成し、これは、暗  
 所での電気抵抗が低い有機半導体であることが知  
 られており、例えばM. A. GEIDERIKH 他著  
 「Journal of Polymer Science」誌  
 第54巻第621頁以降（1961年）に記載され  
 ている。

- 3 -

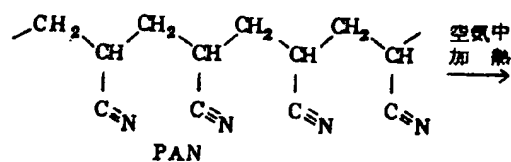
た。

本発明の目的は、従来、上述の理由で電子写真  
 感光体に用いられなかつた熱分解PANを、光助  
 起により電荷担体を発生する層（電荷担体発生層、  
 以下「CGL」と略す）として用い、その広い分  
 光感度、特に赤外域までのびる感光性を有し、材  
 料が安価で毒性がなく、かつ加熱の温度や時間の  
 選択だけで分光感度をコントロールすることが出  
 来、製造の簡単な電子写真感光板及びその製造方  
 法を提供することである。

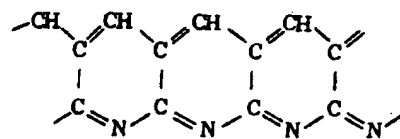
本発明は、従来、暗抵抗が低すぎて静電荷を保  
 持出来なかつた熱分解PANを、CGLとして用  
 い、その上に電荷担体輸送層（以下「CTL」と  
 略す）を積層すれば、静電荷が保持され、かつ光  
 導電性が発現されて電子写真感光板の感光層とし  
 て使うことが出来るという発見によつて実現され  
 た。このことは従来、暗抵抗の低い層をCGLに  
 用いると、たとえその上に暗抵抗の高い層を積層  
 しても、静電荷により生じる電界のもとでCGL  
 内に熱的に発生した電荷担体により電流が生じ、

- 3 -

# 反応式



〔1〕



熱分解 PAN

加熱温度及び時間の増加に伴つて共役二重結合  
 鎖のび、色が赤から黒に変化し、電気抵抗が低  
 下することも知られている。熱分解PANはまた  
 光導電性も有することが、井口洋夫他著、「高  
 分子」誌第13巻第372頁以降（1964年）に  
 記載されている。しかしながら熱分解PANはそ  
 の暗抵抗が低いため、表面に静電荷を保持するこ  
 とが出来ず、電子写真感光体には用いられなかつ

- 4 -

CGLにかかる電界が消失し、従つて光助起して  
 も電荷担体が発生しないと予想されたことを考え  
 ると、全く予期しえない知見である。

本発明は、

- (1) 少なくとも表面が導電性を有する支持体上に、  
 熱分解されたポリアクリロニトリル層から成る電  
 荷担体発生層、及び電荷担体輸送層がこの順序で  
 積層されていることを特徴とする電子写真感光板。  
 ならびに、
- (2) 少なくとも表面が導電性で、かつ400℃ま  
 での温度に加熱しても実質的に変形および/また  
 は分解の起らない支持体上に、ポリアクリロ  
 ニトリル層を設け、ついで該層を酸素を含む雰  
 囲気中で230℃から400℃の範囲の温度に5分  
 から3時間の範囲の時間加熱して該ポリアクリ  
 ロニトリルを熱分解することによつて電荷担体  
 発生層を形成し、次にその上に電荷担体輸送層  
 を積層することを特徴とする電子写真感光板の  
 製造方法である。

以下に本発明を詳細に説明する。

- 4 -



本発明において最も特徴的であるCGLは、例えばPANを溶剤にとかした溶液を導電性支持体上に塗布及び乾燥により設け、次にこれを空気中で加熱し、熱分解PANに変換することにより形成される。PANは、通常のラジカル重合で合成されるものでよく、分子量は特に限定されないが、約1万～約30万が好適である。PANを溶解する溶剤としては、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルアセタミド等の有機溶剤が好適である。PANの溶剤に対する比は、溶剤1部当たり約0.01g～約0.2g、より好ましくは約0.03g～約0.1gである。塗布は、ロッド塗布機、ローラー塗布機、カーテン塗布機、ディップ塗布機、スピンナー塗布機、ホワイラー塗布機等を用いて行うことが出来る。塗布量は、乾燥後のCGLの膜厚が約0.3μm～約10μm、より好ましくは、約0.5μm～約3μmになるよう調節する。乾燥は、約0℃～約100℃、より好ましくは約20℃～約70℃で、約5分～約2時間、より好まし

- 7 -



の組合わせについて公知のものが多く、機能分離型感光層として知られている。即ち、CGLは、光励起により電荷担体を発生し、これが表面静電荷によつてもたらされる電界のもとで電子及び正孔が導電性支持体及びCTLとの界面へ移動する。界面に達した電荷担体はCTLに注入され、CTL内を輸送されてその表面の静電荷と中和し光放電が完結する。CTLとしては公知のものを本発明に用いることが出来る。CTLはポリビニルカルバゾール（米国特許第3,037,861号公報（以下「US3,037,861」）の如く略記する。なお「Brit」は英国特許公報を表わす。）、ポリビニルピレン（Brit1,506,929）等の光導電性ポリマー及びこれらのポリマーとトリニトロフルオレノン、テトラニトロフルオレノン等の電子受容性化合物との電荷移動錯体（特公昭50-10496号）の層であつてもよく、また低分子量の有機電荷担体輸送物質（以下「CTM」と略す。有機光導電性物質、或いは有機電気的活性物質と呼ばれることもある。）を電気絶縁性ポ

- 9 -

しくは約10分～約1時間送風下で行うのが好ましい。PAN層の熱分解は、約230℃～約400℃、より好ましくは約270℃～約300℃の温度で約5分～約3時間、より好ましくは約10分～約1時間、酸素を含む雰囲気中、例えば空気中で加熱された熱板上に密着して行いか、或いは赤外線を照射して行うことが出来る。導電性支持体としては、少くとも表面が導電性で、かつ上記の加熱により変形、溶解、分解等の起らないものであれば何でもよく、例えば、アルミニウム等の金属板やフオイル、或いは、ネサガラス（表面にSnO<sub>2</sub>層を有するガラス板）のような、表面を導電性にしたガラス板、等が好適に用いられる。

かくて、導電性支持体上に設けられた熱分解PAN層（CGL）の上に、さらに電荷担体輸送層（以下「CTL」と略す）を積層することにより、本発明の電子写真感光板は完成される。このようにCGLとCTLの積層構造を有する電子写真感光層の構成の形態は、種々のCGLとCTL

- 8 -



リマー中に分子状に分散して固溶体とした層でもよい。低分子量のCTMとして多くの化合物が公知であり、本発明に好適に用いられる。例えば、トリアリールメタン類（US3,542,547）、トリアリールアルカン類およびテトラリールメタン類（US3,542,544）、ジアリールアルカン類（US3,615,402）、N,N-ジベンジルアニリン誘導体（US3,767,393）、アニリン誘導体（Brit1,316,994）、ジステリル含有芳香族化合物（US3,873,311）、ポリアリール炭化水素（US4,045,220）、トリトリルアミン（US3,732,554）及びその他のアリールアミン類（US3,240,597、同3,180,730、同3,567,450、同3,658,520、同3,615,414）、テトラフェニルジアミノビフェニル類（US4,047,948、同4,047,949）、4-ジアリールアミノ置換カルコン類（US3,615,414）、トリニトロフルオレノン類（US3,615,4

- 10 -



ノル、ピラゾリン類 (US 3, 837, 851、同 3, 180, 729)、オキサジアゾール類 (US 3, 189, 447)、チアジアゾール類 (Brit 1, 004, 929)、5-アミノチアジアゾール類 (US 3, 161, 505)、トリアゾール類 (US 3, 112, 197、同 3, 122, 433、Brit 951, 106、同 952, 906)、イミダゾロン類 (US 3, 097, 095)、オキサゾール類 (Brit 874, 634)、チアゾール類 (Brit 1, 008, 631)、イミダゾール類 (Brit 938, 434)、ビスイミダゾリジン類 (US 3, 127, 266)、ピラジン類 (Brit 1, 004, 461)、1, 2, 4-トリアジン類 (US 3, 130, 046)、アリリデンオキサゾロン類 (US 3, 072, 479)、ベンゾチアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール類 (Brit 895, 001、同 1, 008, 632)、キナゾリン類 (US 3, 139, 339)、ベンゾフラン類 (US 3, 140, 946)、アクリジン及びフエナジン類

- 11 -



ンジリデンビス (N, N-ジエチル-4-トリイジン)、2', 2'-ジメチル-4, 4', 4'-トリリス (ジメチルアミノ) トリフエニルメタン、等の米国特許 3, 542, 547 号に記載のトリアリアルメタン化合物; 2, 2-ビス (4-N, N-ジメチルアミノフエニル) プロペン、1, 1-ビス (4-N, N-ジメチルアミノフエニル) シクロヘキサン等の米国特許 3, 613, 402 号に記載のジアリアルアルカン化合物; ビス (4-ジメチルアミノ)-1, 1, 1-トリフエニルエタン、4-ジメチルアミノテトラフエニルメタン等の米国特許 3, 542, 544 号に記載のテトラアリアルメタン又はトリアリアルアルカン化合物; 4-N, N-ジメチルアミノフエニル-4'-N, N-ジメチルアミノステリルケトン、1-(p-N, N-ジメチルアミノベンゾイル)-4-(p-N, N-ジメチルアミノフエニル)-ブタジエン-1, 3、ジ (p-N, N-ジメチルアミノステリル) ケトン、ジ (p-N, N-ジエチルアミノフエニル) ケトン等のカルコンおよびジ

- 13 -

(US 3, 244, 516)、カルバゾール類 (US 3, 206, 306)、エチレン誘導体 (US 3, 246, 983)、ベンジリデンアニリン類 (Brit 836, 151)、アミノステルベン類 (US 3, 158, 475)、アリアルケトン類 (Brit 1, 008, 633) などがあり、これらの少くとも一つが用いられる。

これらの低分子量のCTMの内、特に本発明に好適に用いられるものを以下に例示する。

1, 3, 5-トリフエニルピラゾリン、1-フエニル-3-(p-ジメチルアミノステリル)-5-(p-ジメチルアミノフエニル)-ピラゾリン、1-フエニル-3-(p-メトキシステリル)-5-(p-メトキシフエニル)-ピラゾリン、1-フエニル-3-ステリル-5-フエニルピラゾリン、1-フエニル-3-フエニル-5-(p-ジメチルアミノフエニル)-ピラゾリン等のピラゾリン類; ロイコマラカイトグリーン、ロイコクリスタルバイオレット、テトラベース等のトリアリアル又はジアリアルメタン類; 4, 4'-

- 12 -



アリアルケトン類; p-N, N-ジメチルアミノステルベン、p, p'-N, N, N', N'-テトラメチルジアミノステルベン等のアミノ化炭化水素; トリニトロフルオレノン、テトラニトロフルオレノンなどである。

CTLとして光導電性ポリマー又は、それと電子受容性化合物との電荷移動錯体を用いる場合には、これらを溶剤にとかしてCGLの上に塗布、乾燥してCTLを設ける。光導電性ポリマーの溶剤に対する比は、溶剤1cc当り約0.01g~約0.2g、より好ましくは、約0.03g~約0.1gである。光導電性ポリマーのモノマー単位と、電子受容性化合物のモル比は約5/1~約1/2が好適である。一方、低分子量のCTMを用いる場合は、CTMと電気絶縁性ポリマーを共通溶剤にとかし、CGLの上に塗布、乾燥してCTLを設ける。その場合、CTM(二種以上の化合物を同時に用いる時はその合計)の絶縁性ポリマーに対する量は、ポリマー1g当り約 $2 \times 10^{-4}$ ~約 $5 \times 10^{-3}$ モル、より好ましくは約 $5 \times 10^{-4}$

- 14 -

～約 $3 \times 10^{-3}$ モルであり、また絶縁性ポリマーの溶剤に対する比は、溶剤/1相当り、約0.0/9～約0.29、より好ましくは約0.039～約0.19である。

電気絶縁性ポリマーとしては、電気抵抗が約 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上でかつ機械的強度にすぐれ、酸素、水分等に対して安定でフィルム形成性の良いものが用いられ、分子量は約1万～約10万が好適である。このようなポリマーの例をあげると、ポリカルボネート、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、塩化ビニリデン-塩化ビニルコポリマー、塩化ビニリデン-アクリロニトリルコポリマー、ポリスチレン、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ジアセチルセルローズ、トリアセチルセルローズ、セルローズアセテートフタレート、セルローズア

- 15 -

のエーテル；酢酸メチル、酢酸エチル、等のエステル；クロロホルム、塩化メチレン、二塩化エチレン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、等のハロゲン化炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、等の炭化水素；水、などである。これらの内からCTMと絶縁性ポリマーの共通溶剤を選択して用いることが出来る。また二種以上の溶剤を混合して用いてもよい。

CTLの塗布及び乾燥は、CGLの場合と同様に行うことが出来る。塗布量は、乾燥後のCTLの膜厚が約1 $\mu\text{m}$ ～約100 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは約5 $\mu\text{m}$ ～約30 $\mu\text{m}$ になるよう調節する。

CTLに用いる光導電性ポリマー及び低分子量のCTMは、それ自体、一般に光導電性物質であるが、大部分はもっぱら紫外線に対して感光性であり可視光域に吸収をもたないか或いは可視光域の内比較的短波長域に吸収を示す程度である。従つてCGLの上にCTLを設けても、CGL内に電荷担体を発生させるに要する活性光線即ち可視光及び赤外光はCTLをほとんど透過するので問

- 17 -

セテートブチレート、エチルセルローズ、シアノエチルセルローズ、ポリエステル、ポリアミド、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-メチルメタクリレートコポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、塩化ビニリデン-酢酸ビニルコポリマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂などである。なおコポリマーの場合のモノマー含有比は特に限定されない。

これらのポリマーの内、本発明に特に好適に用いられるものは、ポリカルボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリエステル等である。

溶剤を例示すると、メタノール、エタノール、イソプロパノール、等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等の脂肪族ケトン；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、等のアミド；ジメチルスルスキシド；テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、等

- 16 -

題はない。可視光及び赤外光は主としてCGLに吸収され電荷担体はもっぱらCGL内で発生する。

かくて製造された電子写真感光板は、通常の（カーンソン法）複写に好適に用いることが出来る。即ち、導電性支持体の導電層を接地した状態で、感光層表面即ちCTL表面に、暗所に於いて均一にコロトロン又はスコトロンの如き帯電装置を用いて表面電位が約200V～約1000Vになるまで帯電させ、CGLの吸収波長の光を用いて画像状に熱光し静電帯電を形成し、これをトナー現像し、受像紙等に転写して複写物を得る。帯電させる静電荷の極性は、CTLがp型の場合にはマイナス、CTLがn型の場合にはプラスにする。これは前者ではもっぱら正孔のみを輸送し、後者では電子のみを輸送するからである。前述した光導電性ポリマー及びCTMの内、トリニトロフルオレノン及びテトラニトロフルオレノン等の電子受容性化合物及びそれと光導電性ポリマーの錯体がn型であり、他はすべてp型である。熱光に用いる光の波長は、CGLの光吸収スペクトル

- 18 -

によるが、一般に可視光～近赤外線が好ましい。  
CGL即ち熱分解PANの光吸収波長の長波端は、  
PANの加熱の温度及び時間に依存するが、一般  
に800nm以上の赤外域に達している。

本発明の電子写真感光板は、このように赤外域  
にまでびる広い分光感度を有し、かつ分光感度  
の長波端を加熱条件のみでコントロール出来ると  
いう特長の他、帯電一掃光をくりかえした時の帯  
電電位、光感度等の変化、即ち電気的疲労が極め  
て少なく、また残留電位も少なく、コントラスト  
の高い画像が得られ、また従来公知のCGLのよ  
うに無定型セレン等の蒸着工程は不要であり、ま  
た複雑な色素や助剤などの合成も不要であり、  
PANという安価で無毒な素材を用いて加熱だけ  
で簡単に製造することが出来る、等の多くの優れ  
た特長を有している。

本発明は以下の態様をも包含する。

1 支持体がアルミニウム板、アルミニウムフ  
ォイル及びネサガラスから選ばれたものである特  
許請求の範囲1の感光板。

-17-



2 ポリアクリロニトリル層の熱分解温度が約  
230°C～約400°Cの範囲である、特許請  
求の範囲2の方法。

3 ポリアクリロニトリル層の熱分解温度が約  
270°C～約300°Cの範囲である特許請求  
の範囲3の方法。

以下に実施例により本発明をさらに詳細に説明  
する。なお、以下の実施例において、電子写真感  
光板の光導電特性の測定は、川口電機(株)製の  
静電気帯電試験装置Model SP-428を用いて  
行つた。即ち感光板の導電性支持体を接地し、光  
導電層表面(CTLの表面)をコロナ放電により  
帯電させ、タングステンランプ(色温度 285  
6°K)の白色光又は、キセノンランプの発光を  
モノクロメーターで分光した特定の波長の光によ  
り光導電層の上面より露光し表面電位の減衰(表  
面電荷の放電)を測定した。なお、照射光強度は、  
しぼり及びNDフィルターを用いて行つた。

実施例 1

N, N-ジメチルホルムアミド溶液中でアゾビ

-18-

2 CGLの膜厚が約0.3μm～約10μm、  
より好ましくは0.5μm～3μmの範囲である  
特許請求の範囲1の感光板。

3 CTLの膜厚が約1μm～約100μm、  
より好ましくは5μm～30μmの範囲である特  
許請求の範囲1の感光板。

4 CTLが低分子量のCTMと電気絶縁性ポ  
リマーの固溶体層である特許請求の範囲1の感光  
板。

5 CTMが、トリアリールメタン類、トリト  
リルアミン及びその他のアリールアミン類、テト  
ラフェニルジアミノビフェニル類、4-ジアリー  
ルアミン置換カルコン類、ピラゾリン類及びトリ  
ニトロフルオレノンから選ばれたものである態様  
4の感光板。

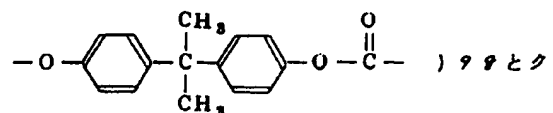
6 電気絶縁性ポリマーがポリカルボネートで  
ある態様4の感光板。

7 CTMの含量が電気絶縁性ポリマー19当  
り $5 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3}$ モルの範囲である  
態様4の感光板。

-19-



スイソブチロニトリルを開始剤としてラジカル重  
合により合成したPAN(平均分子量約10万)  
30gをN, N-ジメチルホルムアミド100mlに溶  
解し、これをアルミニウム板(厚さ約1mm)上に、  
塗布棒を用いて塗布し、送風下60°Cで1時間  
乾燥した。アルミ板上のPAN層の乾燥膜厚は約  
1.5μmであつた。次にこれを300°Cに加  
熱した熱板上にアルミ面を密着して30分間加熱  
した。加熱により無色のPAN層は、濃い黒褐色  
に着色し、熱分解PAN層(CGL)に変換され  
たことが分る。次に4, 4'-ベンジリデンビス  
(N, N-ジエチル-4-メトキシベンジルアミン)  
(CTM) 37gを、ビスフェノールAのポリカルボネート  
樹脂(平均分子量24,000; 構成繰返し単位



ロホルム100mlから成る溶液19に溶解し、  
(CTMとポリマーの比は、ポリマー19当り  
CTMが $1.6 \times 10^{-3}$ モル)これをCGLの

-20-

上に塗布棒を用いて塗布し、送風下60°Cで1時間乾燥してCTLを設けた。CTLとCGLの積層の合計乾燥膜厚は約10μmであつた。

かくして製造された電子写真感光板を、表面電位が-800Vになるまでコロナ帯電した。暗所での電位減衰速度は小さかつた。次に白色光(照度100lux)で均一に露光したところ、表面電位は減衰し、残留電位(光減衰がほぼ終つた時の表面電位)は約50Vであつた。表面電位が-400Vにおちるに要する露光量(半減露光量)は1200lux・secであつた。半減露光量を、照度をかえて測定したところ10lux~100luxの範囲ではほとんど同一の値が得られ、この範囲では相反則が成立することが分つた。

次に帯電及び露光を数回連続して繰返したところ、各回で帯電電位、半減露光量及び残留電位はほとんど差がみられず、感光層にほとんど電氣的疲労がないことが分つた。

分光感度、即ち種々の波長の光で露光した時の初期光放電速度の相対値を第1表に示す。可視域

- 13 -

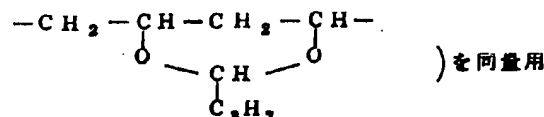
そのまま帯電を試みたが、全く帯電されなかつた。これはCGL(熱分解PAN)の略抵抗が表面に静電荷を一定時間保持するには小さすぎるためであると思われる。

#### 比較例 2

実施例1の導電性支持体(アルミニウム板)の上に、CGLを設けることなく、実施例1と全く同じCTLを同じ方法で設けた。これを-800Vまでコロナ帯電し、白色光を100luxで露光したところ、初期光放電速度は、実施例1の感光板の約1/4であつた。この光放電は、CTL中のCTM自体の光吸収、電荷担体の発生及び輸送によるものである。

#### 実施例 2

実施例1に於いてCTLのポリマーとしてポリカルボネートの代りにポリビニルブチラール(平均分子量50,000; 構成繰返し単位



- 15 -

から赤外域にわたる広い分光感度を示すことが分つた。

第1表 感光板の分光感度

露 光 波 長	相 対 感 度 (1光子当り)
400nm	4.4
500	1.0
600	0.5
700	0.4
800	0.2

#### 実施例 2

実施例1の感光板を-800Vに帯電し、透明ポジ原稿を通して照度500luxにおいて5秒間白色光を用いて露光し、直ちにプラスに帯電したトナーを用い、磁気ブラシ法で感光板を現像し、これを常法により受像紙に転写、焼定着を行つたところ高いコントラストの良好なポジ画像が得られた。

#### 比較例 1

実施例1においてCGLの上にCTLを設けず

- 14 -

いる以外は全く同様に実施したところ、同様に良好な画像が得られた。

#### 実施例 4~6

実施例1において、CTMとして、4,4'-ベンジリデンビス(N,N-ジエチル-4-メトキシベンジル)の代りに、第2表に記載のCTMを向モル使用した他は全く同様に実施したところ、いずれも実施例1と同様な良好な画像が得られた。

第2表

実 施 例	C T M
4	1-フェニル-3-(p-メトキシチル)-5-(p-メトキシフェニル)ピラゾリン
5	トリ(p-トリル)アミン
6	4-(ジメチルアミノ)フェニル 4-(ジメチルアミノ)ステリルケトン

- 16 -



## 実施例 7.

実施例2において、CTMとして、 $\phi$ ,  $\phi'$ —ベンジリデンビス(N,N—ジエチル—モートルイジン)の代りに、 $\phi$ ,  $\phi'$ , 7—トリニトロフルオレノンと同モル数用い、かつ帯電を+800Vにし、マイナスに帯電したトナーを用いる以外は全く同様に実施したところ、実施例2と同様な良好なポジ画像が得られた。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

代理人 弁護士 深 沢 敏 男

(ほか1名)